

**MOŁOWA ENTROPIA ORIENTACYJNA
I STRUKTURA CIECZY ZASOCJOWANYCH**

**MOLAR ORIENTATION ENTROPY AND STRUCTURE
OF THE SELF-ASSOCIATED LIQUIDS**

Jan Jadżyn*, Jolanta Świergiel

*Instytut Fizyki Molekularnej PAN
ul. Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
e-mail: jadzyn@ifmpan.poznan.pl*

Praca dedykowana Profesorowi Lucjanowi Sobczykowi z okazji 90. rocznicy urodzin

Abstract
Wprowadzenie
1. Czynniki Kirkwooda
2. Entropia orientacyjna
3. Ciecze dipolowe
4. Ciecze mezogenne
5. Ciecze z wiązaniem wodorowym
Podsumowanie
Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Jan Jadżyn jest emerytowanym profesorem w Zakładzie Dielektryków Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu.

Dr Jolanta Świergiel jest adiunktem w Zakładzie Dielektryków Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu.

ABSTRACT

Research on the structural effects of intermolecular interactions not only brings us closer to a better understanding the macroscopic properties of liquids, but also allows one to modify these properties. Intermolecular dipolar couplings and hydrogen bonds are the most common interactions in liquids leading to formation of multimolecular entities with various structures. The natural rival of these interactions is the thermal agitation of molecules (kT), which aims to destroy the emerging structures. In this paper we present an experimental method to estimate the way of molecular self-assembly resulting from the simultaneous action of kT and intermolecular interactions. The method is based on the study of dipolar orientation effects induced by an applied electric field. As an experimental source of the information on these effects is temperature derivative of the static permittivity of tested liquid. That derivative is proportional to the liquid entropy change due to the ordering action of the electric field on the molecular dipoles. Here, we present the experimental results on temperature dependence of the static permittivity and increment of the orientation entropy of liquids where the self-association process realizes with two ways: dipolar couplings and hydrogen-bonds.

Keywords: molecular dipoles, static permittivity, orientation entropy, liquids, hydrogen bonds, isotropic liquids to nematic phase transition

Słowa kluczowe: dipole molekularne, przenikalność statyczna, entropia orientacyjna, ciecze, wiązania wodorowe, przejście fazowe ciecz izotropowa-nematyk

WPROWADZENIE

Cechą szczególną molekuł organicznych jest ich zdolność do samoorganizacji, która polega na spontanicznej i odwracalnej samoasocjacji molekuł, prowadzącej do formowania różnego typu faz skondensowanych. Różnorodność tych faz jest odbiciem różnorodności w budowie molekuł i sposobie oddziaływań międzymolekularnych. Konkurencją dla każdego typu oddziaływań jest pobudzenie termiczne molekuł, reprezentowane przez kT (k jest stałą Boltzmann, T – temperaturą bezwzględną), a celem tego pobudzenia jest destrukcja powstających zespołów molekularnych. Oczywiście, realne skutki tego destrukcyjnego działania zależą od relacji pomiędzy kT i energią oddziaływań międzycząsteczkowych, ale z pewnością skutki te potęgują się wraz ze wzrostem temperatury. Stąd wynika występowanie temperaturowej sekwencji faz skondensowanych o różnym stopniu uporządkowania i różnej symetrii zespołów molekularnych.

Faza ciekła pojawia się w takim zakresie temperatur, gdzie energia pobudzenia termicznego staje się porównywalna z energią oddziaływań międzycząsteczkowych. Oczywiście jest to sformułowanie ogólne i z pewnością można znaleźć jakieś wyjątki w tym zakresie, ale tylko w przypadku takiej, mniej lub bardziej zrównoważonej konkurencji tych antagonistów energetycznych, mogą realizować się podstawowe własności stanu ciekłego.

Jest sprawą oczywistą, że makroskopowe własności danej cieczy wywodzą się z procesów molekularnych zachodzących w tej cieczy. Procesy te, z kolei, są pochodną struktury molekuł. Stąd wynika znaczenie badań w tej dziedzinie, bowiem poznanie tych złożonych powiązań na poziomie molekularnym, pozwala na skuteczne użycie metod inżynierii chemicznej do prognozowania oraz modyfikacji własności cieczy.

Spośród różnych typów oddziaływań międzymolekularnych w cieczach, najbardziej rozpowszechnione i najbardziej efektywne są oddziaływania typu dipol-dipol oraz wiązania wodorowe. Pierwszy typ oddziaływań związany jest z tym, że zdecydowana większość molekuł organicznych obdarzona jest nierównomiernym rozkładem ładunku elektrycznego i w pierwszym przybliżeniu molekuly te można opisać jako obiekt dipolowy. Natomiast wiązania wodorowe najbardziej powszechne są w związkach z grupami hydroksylowymi, a więc przede wszystkim w wodzie, oraz alkoholach jedno- i wielo-wodorotlenowych. Ale wiązania wodorowe tworzą się również pomiędzy całą plejadą innych molekuł, ogólnie mówiąc tam, gdzie istnieją kwaśne centra protonowe i zasadowe centra akceptorowe dla tych protonów.

Warto tutaj zaznaczyć, że układy molekularne z wiązaniami wodorowymi stanowią i ciągle stanowią przedmiot badań wielu polskich laboratoriów naukowych. Trzeba również podkreślić, że w Polsce prekursorem tych badań już we wczesnych latach sześćdziesiątych ubiegłego stulecia był profesor Lucjan Sobczyk, autorytet w skali światowej w dziedzinie oddziaływań molekularnych, a wiązań wodorowych w szczególności [1–5]. Jego Wrocławska Szkoła Fizykochemii znajduje się w nieustającym rozkwicie, a bieżący wkład naukowy Lucjana Sobczyka wzbudza podziw i uznanie [6–8].

W niniejszej pracy przedstawiony jest obraz struktury cieczy zasocjowanych na sposób sprzężeń dipolowych oraz poprzez wiązania wodorowe, widziany z perspektywy statycznych własności dielektrycznych tych cieczy. Te własności dotyczą w istocie podstawowej wielkości materiałowej substancji dielektrycznych – statycznej przenikalności elektrycznej (stałej dielektrycznej), której zależność od temperatury oraz składu (w przypadku mieszanin cieczy), jest prostym źródłem cennych informacji strukturalnych, trudno dostępnych (lub niedostępnych) innymi metodami. Ta (względna) prostota dotyczy jednak tylko eksperymentu, w którym dokonuje się pomiaru przenikalności statycznej. Jak zobaczymy poniżej droga do uzyskania obrazu struktury cieczy zasocjowanej na podstawie tej wielkości fizycznej nie jest prosta i może zawierać pułapki.

1. CZYNNIK KIRKWOODA

Ogólnie stosowana w literaturze procedura uzyskiwania informacji molekularnych w oparciu o wartość statycznej przenikalności cieczy (ϵ_s) polega na wykorzystaniu klasycznego już równania Onsagera [9] do wyznaczenia efektywnego momentu dipolowego molekuly badanej cieczy (μ_{app}):

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s (\epsilon_\infty + 2)^2}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \frac{N_0 \mu_{app}^2}{9\epsilon_0 kT} \quad (1)$$

i porównania tego momentu z momentem dipolowym izolowanej cząsteczki (μ_1), który doświadczalnie wyznacza się w fazie gazowej lub w rozcieńczonych roztworach w środowisku niepolarnym. Obecnie najczęściej wykorzystuje się wartość μ_1 wynikającą z obliczeń kwantowo-mechanicznych. W równaniu (1), ϵ_s i ϵ_∞ oznaczają, odpowiednio, przenikalność statyczną i wysokoczęstotliwościową, N_0 jest liczbą molekuł w jednostce objętości, T temperaturą absolutną, a $\epsilon_0 = 8,85$ pF/m jest przenikalnością próżni.

Stosunek opisanych powyżej momentów dipolowych:

$$g_K = \mu_{app}^2 / \mu_1^2 \quad (2)$$

jest dobrze znanym czynnikiem korelacyjnym Kirkwooda [10]. Wartość tego czynnika potencjalnie odzwierciedla dominujący typ oddziaływań międzymolekularnych w badanej cieczy. Mianowicie: wartości momentów dipolowych μ_{app} i μ_1 są zbieżne tylko w takim przypadku, gdy oddziaływania są zaniedbywanie słabe. Wówczas czynnik Kirkwooda wynosi $g_K = 1$. Natomiast, jeżeli $g_K < 1$, to dominującym oddziaływaniem w cieczy jest antyrównoległa asocjacja dipoli, która prowadzi do redukcji polarności układu, zaś $g_K > 1$, przeciwnie – oznacza wzrost polarności

cieczy dzięki równoległej asocjacji dipolowej. Jest rzeczą oczywistą, że w obu przypadkach wraz ze wzrostem temperatury $g_K \rightarrow 1$.

Z teoretycznego punktu widzenia, czynnik Kirkwooda jest bez zarzutu, wynika on bowiem z klasycznej, dobrze ugruntowanej teorii dielektryków. Również stosowanie tego czynnika wydaje się być proste, jednak problem, jak zwykle, tkwi w szczegółach, które tutaj mają jednak znaczenie fundamentalne.

Jak pokazuje równanie (1), podstawową wielkością potrzebną do wyznaczenia μ_{app} jest różnica pomiędzy przenikalnością statyczną ϵ_s i wysokoczęstotliwościową ϵ_∞ , badanej cieczy. Problem polega na tym, że umiemy precyzyjnie zmierzyć ϵ_s , ale nie ϵ_∞ . Trudności z wyznaczeniem przenikalności ϵ_∞ , która reprezentuje sumę polaryzowalności elektronowej i atomowej, są związane głównie z dokładnością pomiarów dielektrycznych, która maleje wraz ze wzrostem częstotliwości pola mierzącego. Również w niepewności wyznaczenia ϵ_∞ ma swój udział numeryczna obróbka widm dielektrycznych. Mianowicie, dopasowania widm doświadczalnych do różnych modeli relaksacji dielektrycznej dają na ogół różne wartości ϵ_∞ dla badanej cieczy. Wówczas wybór modelu, a w konsekwencji również wybór wartości ϵ_∞ , zależą od operatora.

Inną metodą znalezienia wartości ϵ_∞ jest pomiar współczynnika załamania światła, którego kwadrat reprezentuje polaryzowalność elektronową molekuł. Następnie powiększa się wartość n_D^2 o 10% (lub 15%), co odpowiada dodaniu polaryzowalności atomowej. *Summa summarum*, przy takim podejściu, wysokoczęstotliwościowa przenikalność wynosi $\epsilon_\infty = 1,1 n_D^2$. Taki sposób rozwiązania problemu ϵ_∞ może być poprawny fizycznie, jednak pod warunkiem, że współczynnik załamania n_D , który jest praktycznie zawsze mierzony dla linii D sodu, rzeczywiście reprezentuje polaryzowalność elektronową badanej cieczy, a ponadto nie mamy do czynienia z substancją o anomalnie wysokiej polaryzowalności atomowej.

Jak wspomniano wyżej, problem wyboru właściwej wartości ϵ_∞ jest kluczowy, jeżeli operuje się czynnikiem Kirkwooda. Przypadkowe wartości ϵ_∞ prowadzą do niejednoznaczności w ocenie struktury cieczy zasocjowanej. Przykład wody ($\epsilon_s = 78,36$ w 25°C) dobrze ilustruje ten problem. Wartość ϵ_∞ dla wody, która wynika ze współczynnika załamania wynosi $1,1n_D^2 = 1,954$ (w 25°C), podczas gdy numeryczna analiza widma dielektrycznego wody zarejestrowanego w tej temperaturze daje (maksymalną) wartość $\epsilon_\infty = 5,16$ [11]. Według pierwszej wartości ϵ_∞ otrzymuje się dla czynnika Kirkwooda wartość $g_K = 2,56$, co oznacza dość silną asocjację z równoległym wzajemnym ułożeniem dipoli wody, natomiast „sposób spektroskopowy” prowadzi do wartości $g_K = 0,77$, co z kolei oznacza znaczącą asocjację antyrównoległą tych dipoli. Oczywiście, takie rozbieżności są nie do zaakceptowania. W praktyce, problem właściwego wyznaczenia ϵ_∞ dotyczy wszystkich cieczy dipolowych, chociaż różnice pomiędzy $1,1n_D^2$ i ϵ_∞ wyznaczonym z analizy widma relaksacji dielektrycznej, nie zawsze są tak dramatyczne, jak w przypadku wody.

2. ENTROPIA ORIENTACYJNA

Alternatywna metoda pozwalająca na poznanie stanu agregacji molekularnej w cieczy dipolowej jest również związana z przenikalnością cieczy, ale tylko z jej częścią statyczną, ε_s . Mianowicie, jak to pierwszy pokazał Fröhlich w 1958 [12], a następnie Becker [13], Landau, Lifshitz i Pitajewski [14] oraz Scaife [15], inkreментy podstawowych wielkości termodynamicznych (energii wewnętrznej, swobodnej energii Helmholtza i entropii) indukowane przez przyłożone do materiału dielektrycznego pole elektryczne o natężeniu E , są funkcją statycznej przenikalności ε_s tego materiału oraz temperaturowej pochodnej tej przenikalności, $d\varepsilon_s/dT$:

$$\frac{\Delta U(T)}{E^2} \equiv \frac{U(T, E) - U_0(T)}{E^2} = \frac{\varepsilon_0}{2} \left(\varepsilon_s + T \frac{d\varepsilon_s}{dT} \right) \quad (3)$$

$$\frac{\Delta F(T)}{E^2} \equiv \frac{F(T, E) - F_0(T)}{E^2} = \frac{\varepsilon_0}{2} \varepsilon_s \quad (4)$$

$$\frac{\Delta S(T)}{E^2} \equiv \frac{S(T, E) - S_0(T)}{E^2} = \frac{\varepsilon_0}{2} \frac{d\varepsilon_s}{dT} \quad (5)$$

gdzie U_0 , S_0 i F_0 oznaczają wartości funkcji termodynamicznych (na jednostkę objętości dielektryka) w nieobecności pola elektrycznego. Dla celów niniejszej pracy obserwować będziemy zachowanie się inkreментu entropii, który, jak wynika z równania (5), zależy wyłącznie od pochodnej przenikalności względem temperatury.

Zmiana entropii ΔS (na jednostkę natężenia przyłożonego pola elektrycznego) opisana równaniem (5), jest rezultatem orientującego działania pola na dipole molekularne. Wartość tego inkreментu oraz jego zależność od temperatury, wynika z aktualnego stanu zasocjowania molekuł dipolowych (w tym poprzez wiązania wodorowe). Biorąc pod uwagę ten oczywisty fakt, że występujący w danej cieczy typ oddziaływań międzymolekularnych powiększa swoje skutki agregacyjne przy obniżaniu temperatury (maleją wówczas destrukcyjne możliwości kT), można *a priori* sformułować spodziewane zachowanie się entropii w cieczach dipolowych.

- I. Porządkujące działanie pola elektrycznego wobec dipoli molekularnych prowadzi do zmniejszenia entropii cieczy, tj. wówczas inkrement entropii jest ujemny. Innymi słowy: $\Delta S < 0$ oznacza, że dominującym działaniem pola elektrycznego na obiekty dipolowe, jest ich orientacja na kierunek pola. Wielkość tego efektu, czyli bezwzględna wartość inkreментu entropii, jest proporcjonalna do średniej wartości momentu dipolowego obiektów istniejących w badanej cieczy w danej temperaturze.
- II. Kluczową sprawą jest temperaturowa ewolucja inkreментu entropii. Mianowicie, jeżeli obniżanie temperatury powoduje wzrost bezwzględnej wartości (ujemnego) ΔS , tzn. zależność $\Delta S(T)$ ma nachylenie dodatnie, to oznacza, że w badanej cieczy dominuje proces asocjacji molekularnej takiego

typu, że dipole kolejnych molekuł są ułożone, mniej lub bardziej równolegle do siebie, typu „głowa do ogona”. Tylko dla takiego sposobu asocjacji, wraz z obniżaniem temperatury, wzrasta moment dipolowy powstających agregatów. Odwrotne zachowanie zależności $\Delta S(T)$, tj. ujemne jej nachylenie, jest konsekwencją antyrównoległej agregacji dipolowej, bowiem wówczas, wraz z obniżaniem temperatury wzrasta liczba zespołów molekularnych o zredukowanym momencie dipolowym.

- III. Szczególny przypadek niezależności ΔS od temperatury dotyczy bardzo nielicznych przypadków cieczy dipolowych, gdzie efekty agregacji molekularnej można zaniedbać.

Należy zwrócić uwagę na ważny aspekt interpretacji temperaturowych zmian entropii orientacyjnej wywołanej mierzącym polem elektrycznym. Mianowicie, wielkość tych zmian jest proporcjonalna nie tylko do wartości momentu dipolowego obiektów obecnych w danej cieczy, ale również jest funkcją liczby tych obiektów. Przenikalność cieczy jest zwykle mierzona przy stałej objętości komórki pomiarowej. Zmianę tej objętości wywołaną zmianą temperatury pomiarowej na ogół się zaniedbuje, ale wymagany jest tutaj odpowiedni dobór materiałów o niskiej rozszerzalności termicznej. W tych warunkach rozszerzalność cieplna badanej cieczy powoduje zmianę liczby molekuł objętych pomiarem, co może prowadzić do mylnej interpretacji temperaturowych zmian entropii, szczególnie w przypadku, gdy zmiany entropii są niewielkie. Wyjście z tej sytuacji jest jednak stosunkowo proste, mianowicie wzięcie pod uwagę temperaturowej zależności objętości molowej badanej cieczy, $V_M(T)$, pozwala na przekształcenie inkrementu entropii w (intensywną) wielkość molową, $\frac{\Delta S}{E^2} V_M$, która dotyczy teraz stałej liczby molekuł (liczba Avogadro), niezależnie od temperatury.

W dalszej części pracy pokazane są przykłady zastosowania analizy inkrementu molowej entropii orientacyjnej do oceny stanu zasocjowania cieczy dipolowych, w których występują dwa różne typy agregacji molekularnej: agregacji typu sprzężeń dipolowych oraz wiązań wodorowych. Wyodrębniony jest przypadek szczególnie agregacji dipolowej występujący w silnie polarnych cieczach mezogennych w pobliżu przejścia fazowego z cieczy izotropowej do nematycznej fazy ciekłokrystalicznej.

3. CIECZE DIPOLOWE

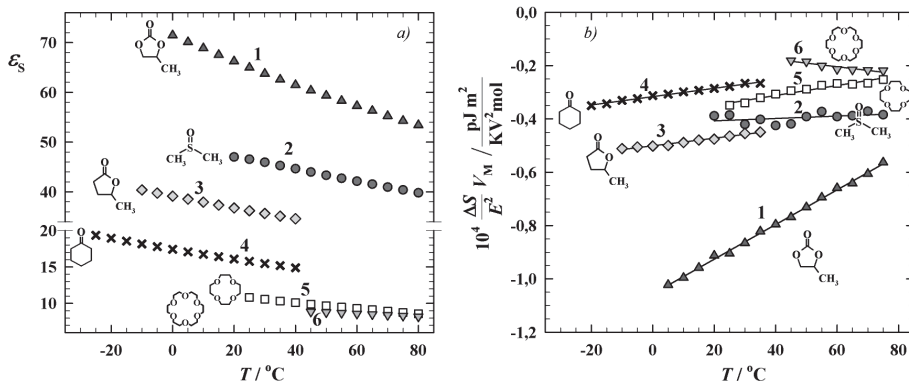
Na wstępie warto zobaczyć, jak z punktu widzenia elektrostatyki przedstawia się problem oddziaływania dwóch punktowych dipoli elektrycznych. Mimo że jest to już klasyczny problem i został rozwiązany na początku zeszłego stulecia, to ciągle w literaturze związanej z oddziaływaniami molekuł dipolowych istnieje ogólne mniemanie, że antyrównoległa asocjacja dipoli jest najbardziej „naturalna”, a więc

powszechna. Tymczasem elektrostatyka pokazuje, że z dwóch podstawowych wzajemnych konfiguracji dipoli: równoległej („głowa do ogona”) i antyrównoległej, tej pierwszej odpowiada dwukrotnie niższa energia. Oczywiście dotyczy to tej samej odległości pomiędzy centrami oddziałujących dipoli. Jest to jednak tylko szacowanie energii i realne wymiary molekuł z pewnością są tutaj istotne; ponadto swoją rolę również odgrywa nieciągłość środowiska dielektrycznego, w którym oddziałujące dipole się znajdują. W elektrostatyce środowisko to traktuje się jak fizyczne *continuum*. Pomimo tych zastrzeżeń, warto by poznać obraz struktury cieczy zasocjowanych, jaki ujawnia się w wyniku analizy zdolności orientacyjnej dipoli molekularnych, obecnych w badanej cieczy. Zobaczmy zatem, jakich informacji dostarcza nam inkrement molowej entropii orientacyjnej, wyznaczony dla kilku grup cieczy dipolowych.

Na Rysunku 1(a) przedstawione są wyniki pomiarów statycznej przenikalności dla kilku cieczy dipolowych, których molekuły zawierają jeden lub więcej atomów tlenu, a kształt tych molekuł można przybliżyć kulą. Są to molekuły o dość znacznym momencie dipolowym, a większość z nich charakteryzuje się dość wysoką wartością przenikalności statycznej. W części (b) tego rysunku pokazane są inkreментy molowej entropii tych cieczy, które (dla przypomnienia) zależą tylko od pochodnej przenikalności danej cieczy względem temperatury. Oczywiście, wersja molowy inkrementu wymaga uwzględnienia objętości molowej cieczy w danej temperaturze.

Jak to wynika z Rysunku 1(b), praktycznie wszystkie badane związki tlenowe, których molekuły posiadają kształt zbliżony raczej do sfery, zachowują się jakościowo podobnie: inkreментy entropii są ujemne, a ich zależność od temperatury posiada nachylenie dodatnie. Tak więc wyniki doświadczalne przedstawione na Rysunku 1(b) pozwalają na sformułowanie następującego wniosku: spośród możliwych wzajemnych orientacji molekuł dipolowych o kształcie sferycznym, najbardziej korzystna energetycznie jest ich orientacja równoległa, w której molekuły formują agregaty typu łańcuchowego. Tutaj praktyka potwierdza teorię elektrostatyczną. Najsilniejszą agregację tego typu obserwuje się w przypadku węglanu propylenu, którego molekuły są obdarzone największym momentem dipolowym spośród badanych tutaj cieczy. Mimo że pozostałe ciecze wykazują znacznie słabszą zdolność do samoasocjacji dipolowej, wyniki wskazują jednoznacznie przewagę struktur typu łańcuchowego. Interesującym wyjątkiem jest tutaj dimetylosulfotlenek (DMSO), którego molowy inkrement entropii praktycznie nie zależy od temperatury (z dobrym przybliżeniem liniowa jest zależność przenikalności od temperatury). Oznacza to, że w tej cieczy proces agregacji dipolowej można zaniedbać. Specyficzna budowa molekuły DMSO stwarza steryczne przeszkody znacznie utrudniające zbliżenie się dwóch molekuł tego związku i utworzenie asocjatu. Być może, ten fakt odpowiada za dość niezwykle własności ciekłego DMSO, a szczególnie łatwego przenikania jego molekuł przez błony biologiczne [16]. Drugi ciekawy przypadek przedstawiony na Rysunku 1 dotyczy molekuł 18-korony-6 (zależność 6). Jest to dość złożona strukturalnie molekuła i wyznaczenie dla niej kierunku wypadkowego momentu dipolowego jest

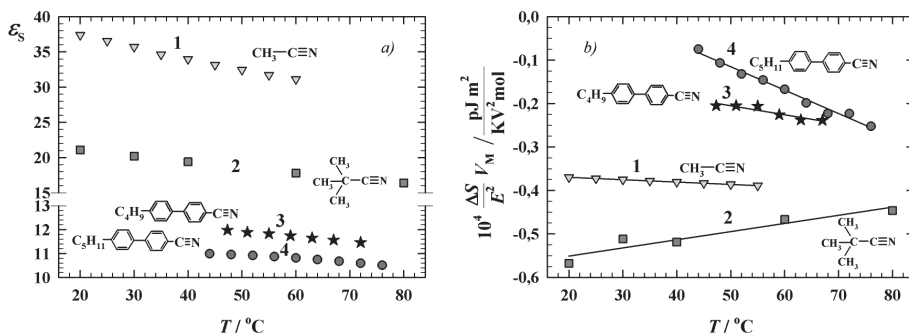
pewną sztuką. Jednak niezależnie od jednoznaczności w rozwiązaniu tego zadania, temperaturowy przebieg inkrementu entropii pokazuje, że molekuly 18-korony-6 oddziałują w ten sposób, że przeważają asocjaty z antyrównoległą wzajemną orientacją dipoli molekularnych.



Rysunek 1. Temperaturowa zależność statycznej przenikalności (a) i molowej entropii orientacyjnej (b) cieczy dipolowych: 1 – węgiel propylenowy (moment dipolowy molekuly $\mu \approx 4,9$ D), 2 – dimetylosulfotlenek (3,9 D), 3 – γ -walerolakton (4,2 D), 4 – cykloheksanon (3,1 D), 5 – 12-korona-4 (2,4 D), 6 – 18-korona-6 (2,7 D) [17–27]

Figure 1. Temperature dependences of the static permittivity (a) and increment of the molar orientation entropy (b) of dipolar liquids: 1 – propylene carbonate (molecular dipole moment $\mu \approx 4,9$ D), 2 – dimethylsulfoxide (3,9 D), 3 – γ -valerolactone (4,2 D), 4 – cyclohexanone (3,1 D), 5 – 12-crown-4 (2,4 D), 6 – 18-crown-6 (2,7 D) [17–27]

Drugą grupą cieczy dipolowych, w których procesy asocjacji dipolowej odgrywają ważną rolę strukturotwórczą, są nityle. Cechą szczególną tych związków jest to, że moment dipolowy molekuł jest zlokalizowany na grupie $-\text{C}\equiv\text{N}$ ($\mu \approx 4\text{D}$), zaś pozostała część molekuł jest najczęściej niepolarna. Wyniki przedstawione na Rysunku 2 pokazują, że w tej grupie związków rzeczywiście ma miejsce antyrównoległa asocjacja dipolowa (ujemne nachylenie inkrementu entropii), przy czym efekt ten nasila się w miarę wzrostu długości molekuł. Pentylocyjanobifenyl, najdłuższa molekula w tym zestawie, wykazuje największą tendencję do asocjacji antyrównoległej.



Rysunek 2. Temperaturowa zależność statycznej przenikalności (a) i molowej entropii orientacyjnej (b) ciekłych nityli: 1 – acetonitryl, 2 – piwalonitryl, 3 – *n*-butylocyjanobifenyl, 4 – *n*-pentylocyjanobifenyl [28–32]

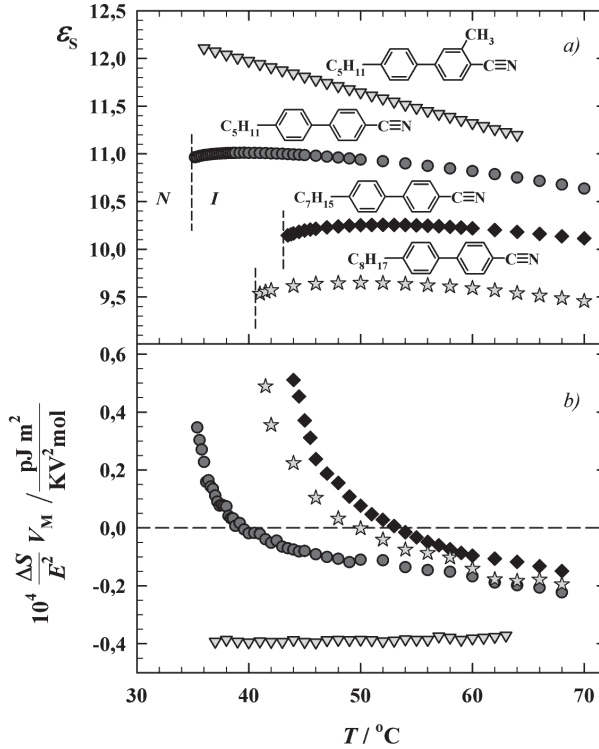
Figure 2. Temperature dependences of the static permittivity (a) and molar entropy (b) of 1 – acetonitrile, 2 – pivalonitrile, 3 – *n*-butylcyanobiphenyl, 4 – *n*-pentylcyanobiphenyl [28–32]

Związek ten jest pierwszy w szeregu homologicznym $C_nH_{2n+1}CN$, który wykazuje przejście do fazy nematycznej i będzie omawiany jeszcze w następnym punkcie pracy, w zestawie związków mezogennych. Na uwagę zasługuje zachowanie piwalonitrylu, którego molekuly posiadają kształt raczej sferyczny i które, podobnie jak molekuly omawiane w poprzednim punkcie, asocjują łańcuchowo, zgodnie z zasadami elektrostatyki.

4. CIECZE MEZOGENNE

Przedstawiona na Rysunku 3 grupa nityli została wyodrębniona, ze względu na specyficzne zachowanie temperaturowe ich statycznej przenikalności (a), a w konsekwencji również inkrementu entropii (b). To specyficzne zachowanie dotyczy zakresu temperatur w pobliżu przejścia do ciekłokrystalicznej fazy nematycznej. Jak widać na Rysunku 3(b), kilka stopni powyżej temperatury przejścia fazowego inkrement zmienia swój znak na dodatni i dalsze obniżanie temperatury potęguje ten efekt. Dodatnia wartość inkrementu entropii oznacza, że przyłożone pole elektryczne zwiększa nieład w badanym układzie, przeciwnie niż w „normalnej” cieczy dipolowej. Wiemy jednak, skąd się bierze takie anomalne zachowanie cieczy w polu elektrycznym. Otóż przy zbliżaniu się do fazy nematycznej, powstają w cieczy (jeszcze) izotropowej zarodki tej nowej fazy w postaci pseudo-nematycznych domen, tj. zespołów molekularnych, w których molekuly mezogenne są zasocjowane antyrównolegle. Wraz z obniżaniem się temperatury zespoły te powiększają swój rozmiar, a w temperaturze przejścia fazowego powstaje jedna wspólna domena nematyczna. Działanie pola elektrycznego w tym obszarze przedprzejściowym jest takie, jak zawsze, tj. orientacja dipoli na kierunek pola. Jednak w obecności dobrze już zorganizowanych domen molekularnych, gdzie molekuly są zorientowane względem siebie antyrównolegle, pole elektryczne powoduje destrukcję tych domen.

W ten sposób pole wprowadza nieporządek molekularny w stosunku do zastanych struktur, entropia więc wzrasta.



Rysunek 3. Temperaturowe zachowanie statycznej przenikalności (a) i molowego inkrementu entropii orientacyjnej (b) w pobliżu przejścia fazowego z cieczy izotropowej (I) do fazy nematicznej (N) nityryli z szeregu homologicznego $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CN}$ ($n = 5, 7$ i 8) [30, 32, 33]

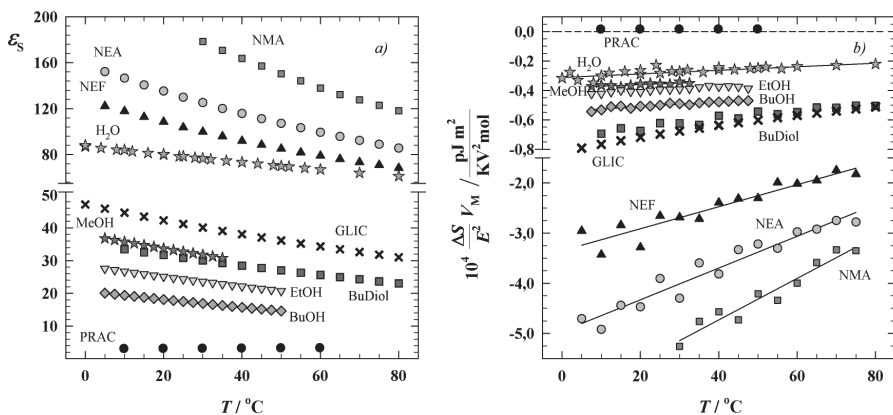
Figure 3. Temperature behavior of static permittivity (a) and molar increment of the orientational entropy (b) in vicinity of the isotropic (I) to nematic (N) phase transition of nitriles from the homologous series $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CN}$ ($n = 5, 7$ i 8) [30, 32, 33]

Na Rysunku 3, jako ważną ciekawostkę, pokazano zachowanie się przenikalności i entropii cieczy złożonej z niemo zmodyfikowanych molekuł pentyloxyanobifenyłu. Mianowicie: w położeniu orto, w stosunku do grupy $-\text{CN}$, wstawiona została grupa metylova. Zmiana wydawałoby się niewielka, tymczasem jej efekt jest gigantyczny. Zniknęła faza nematiczna, a więc i wszystko to, co towarzyszy przejściu do tej fazy, przenikalność cieczy wzrosła, a co najciekawsze, ujemny inkrement entropii wskazuje na (niewielką) przewagę somoasocjacji typu łańcuchowego. Wprowadzenie grupy $-\text{CH}_3$ nie pozwala molekułom cyjanobifenyłu (rotującym wokół swoich dłu-gich osi) na odpowiednie zbliżenie się i utworzenie agregatu.

5. CIECZE Z WIĄZANIEM WODOROWYM

W przypadku cieczy, których molekuly są zdolne do tworzenia wiązań wodorowych, sytuacja strukturalna jest na ogół prostsza i bardziej jednoznaczna do nazwania, niż w omawianych wyżej cieczach, w których agregacja odbywa się na sposób oddziaływań dipolowych. Wynika to z dwóch czynników, które istotnie odróżniają oddziaływania typu dipol-dipol od wiązań wodorowych. W przeciwieństwie do tych pierwszych oddziaływań, wiązania wodorowe są kierunkowe, co w znacznym stopniu ujednoznacznia strukturę powstających agregatów molekularnych. A po drugie, energia wiązań wodorowych istotnie przewyższa energię oddziaływań dipolowych, co przekłada się na większą odporność tych struktur na działanie energii termicznej.

Na Rysunku 4 przedstawione są wyniki badań temperaturowej zależności statycznej przenikalności i inkrementu entropii dla niektórych cieczy, w których wiązania wodorowe odgrywają kluczową rolę w tworzeniu struktur międzycząsteczkowych. Jak można się było tego spodziewać prym w tworzeniu łańcuchowych supramolekularnych polimerów wiodą drugorzędowe amidy. Dzięki takiej samoasocjacji, amidy te są jednymi z najbardziej polarnych cieczy organicznych. Z drugiej strony znajduje się woda. Literatura dotycząca struktury wody, najbardziej zasocjowanej cieczy przez wiązania wodorowe, jest ogromna. Rola wody we wszystkich dziedzinach życia i techniki jest wyjątkowa, a więc poznanie i zrozumienie własności tej cieczy, jest kluczowe. Znany jest obraz wody jako usieciowanej matrycy, której wyjątkowość wynika z faktu, że każdy atom molekuly wody jest zdolny do tworzenia wiązania wodorowego, a atom tlenu – nawet dwóch wiązań, w których angażują się jego dwie wolne pary elektronowe.



Rysunek 4. Temperaturowa zależność przenikalności (a) i inkrementu entropii orientacyjnej (b) dla wybranych cieczy z wiązaniem wodorowym: NMA – *N*-metyloacetamid, NEA – *N*-etyloacetamid, NEF – *N*-etyloformamid, H₂O – woda, GLIC – gliceryna, MeOH- metanol, BuDiol – butandiol, EtOH – etanol, BuOH – *n*-butanol, PRAC- kwas propionowy [18, 34–48]

Figure 4. Temperature dependence of the permittivity (a) and increment of the orientational entropy (b) for some hydrogen-bonded liquids: NMA – *N*-methylacetamide, NEA – *N*-ethylacetamide, NEF – *N*-ethylformamide, H₂O – water, GLIC – glycerol, MeOH – methanol, BuDiol – butanediol, EtOH – ethanol, BuOH – *n*-butanol, PRAC – propionic acid [18, 34–48]

Wynik dla wody, pokazany na Rysunku 4(b), dowodzi, że przyłożenie do tej cieczy pola elektrycznego wywołuje efekt orientacyjny. Inkrement entropii jest ujemny, chociaż jego wartość jest relatywnie niska. Dowodzi to równowagi pomiędzy cyklicznymi i wydłużonymi (łańcuchowymi) strukturami molekuł wody powiązanych wiązaniami wodorowymi, jednakże wzrost wartości bezwzględnej inkrementu, jaki obserwuje się wraz z obniżaniem temperatury, dowodzi przewagi polarnych struktur wydłużonych.

Ryunek 4 pokazuje również, że zastąpienie jednej grupy hydroksylowej wody przez rodniki alkilowe, czyli utworzenie alkoholu, powoduje wzrost wartości entropii orientacyjnej w wyniku redukcji struktur cyklicznych w stosunku do wody.

W dolnej części Rysunku 4(a) pokazana jest temperaturowa zależność statycznej przenikalności kwasu propionowego. Znana jest wyjątkowa zdolność kwasów karboksylowych do tworzenia cyklicznych dimerów o wyjątkowo skutecznie zredukowanym momencie dipolowym. W doświadczeniu manifestuje się to przenikalnością o wartości zbliżonej do przenikalności cieczy niepolarnych, natomiast inkrement entropii orientacyjnej przyjmuje niewielką wartość dodatnią (górna część Rysunku 4b). Nie ma tutaj efektów orientacyjnych, jest natomiast, indukowane polem elektrycznym, niewielkie przesunięcie równowagi dimer cykliczny – dimer otwarty / dwa monomery, w kierunku struktury polarnej. Efekt jest znikomy ponieważ stała równowagi tworzenia dimerów cyklicznych w ciekłych kwasach karboksylowych ma imponującą wartość.

PODSUMOWANIE

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy pokazują, że w zasadzie prosty pomiar statycznej przenikalności w funkcji temperatury może dostarczyć wiele cennych informacji strukturalnych o badanej cieczy. Temperaturowe zachowanie się molowego inkrementu entropii, który jest proporcjonalny do temperaturowej pochodnej statycznej przenikalności oraz objętości molowej cieczy, wskazuje dość jednoznacznie, jaki typ agregacji dipolowej dominuje oraz jaka jest termiczna ewolucja tego procesu. Pewnego wysiłku wymaga jednak odpowiednie wykonanie eksperymentu, który mimo że jest prosty, to nie jest trywialny. Aby zróżniczkowanie zależności $\epsilon_s(T)$ dało rozsądny rezultat, wymagana jest wysoka precyzja pomiaru przenikalności oraz odpowiednia stabilizacja temperatury. Autorzy tej pracy mają nadzieję, że przedstawione wyniki (w znacznej większości pochodzące z laboratorium IFM PAN) pokazały, że warto podjąć się takich pomiarów.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L. Sobczyk, A. Koll, H. Ratajczak, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1963, **11**, 85.
- [2] Z. Malarski, L. Sobczyk, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1966, **14**, 789.
- [3] H. Ratajczak, L. Sobczyk, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1970, **18**, 93.
- [4] L. Sobczyk, H. Kołodziej, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1970, **21**, 699.
- [5] L. Sobczyk, Z. Pawełka, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1974, **70**, 832.
- [6] J. Nowicka-Scheibe, A. Pawlukojc, L. Sobczyk, J. Mol. Structure, 2017, **1127**, 590.
- [7] L. Sobczyk, D. Chudoba, P.M. Tolstoy, A. Filarowski, Molecules, 2016, **21**, 1657.
- [8] G. Bator, M. Rok, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, M. Zamponi, A. Pawlukojc, Chem. Phys., 2015, **459**, 148.
- [9] C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization: Dielectric in Time-Dependent Fields*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam 1992.
- [10] J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 1939, **7**, 911.
- [11] U. Kaatz, V. Uhlendorf, Z. Phys. Chem. N. F., 1981, **126**, 151.
- [12] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford 1958.
- [13] R. Becker, *Electromagnetic Field and Interactions*, Blackie and Son, London 1964.
- [14] L.D. Landau, E. . Lifshitz, L. . Pitaevskii, *Electrodynamics of Continuous Media*, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford 1984.
- [15] B.K.P. Scaife, *Principles of Dielectrics*, Clarendon Press, Oxford 1998.
- [16] S.W. Jacob, J.C. De La Torre, *Dimethyl Sulfoxide (DMSO) in Trauma and Disease.*; CRC Press: Boca Raton 2015.
- [17] J. Świergiel, I. Płowaś, J. Jadżyn, Ind. Eng. Chem. Res., 2015, **54**, 2108.
- [18] I. Płowaś, J. Świergiel, J. Jadżyn, J. Chem. Eng. Data, 2013, **58**, 1741.
- [19] J. Świergiel, J. Jadżyn, Int. J. Thermophys., 2012, **33**, 783.
- [20] J. Jadżyn, J. Świergiel, J. Chem. Eng. Data, 2011, **56**, 4715.
- [21] J. Świergiel, J. Jadżyn, J. Chem. Eng. Data, 2012, **57**, 2271.
- [22] G. Moumouzias, G. Ritzoulis, J. Chem. Eng. Data, 1992, **37**, 482.
- [23] J. Barthel, R. Neueder, H. Roch, J. Chem. Eng. Data, 2000, **45**, 1007.
- [24] M.C. Grande, J.A. Juliá, M. García, C.M. Marschoff, J. Chem. Thermodynamics, 2007, **39**, 1049.
- [25] M. Klajmon, K. Řehák, P. Morávek, M. Matoušová, J. Chem. Eng. Data, 2015, **60**, 1362.
- [26] S. Singh, V.K. Rattan, S. Kapoor, R. Kumar, A. Rampal, J. Chem. Eng. Data, 2005, **50**, 288.
- [27] H. Vogel, A. Weiss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1981, **85**, 539.
- [28] J. Jadżyn, J. Świergiel, J. Phys. Chem. B, 2011, **115**, 6623.
- [29] W. Dannhauser, A.F. Flueckinger, J. Phys. Chem., 1964, **68**, 1814.
- [30] J. Jadżyn, G. Czechowski, C. Legrand, R. Douali, Phys. Rev. E, 2003, **67**, 041705.
- [31] S. Paez, M. Confreras, J. Chem. Eng. Data, 1989, **34**, 455.
- [32] J. Jadżyn, W. Łabno, Chem. Phys. Lett., 1980, **73**, 307.
- [33] J. Jadżyn, J. Świergiel, I. Płowaś, R. Dąbrowski, U. Sokołowska, Ind. Eng. Chem. Res., 2013, **52**, 4109.
- [34] J. Świergiel, J. Jadżyn, J. Chem. Eng. Data, 2009, **54**, 2296.
- [35] J. Świergiel, J. Jadżyn, Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, **13**, 3911.
- [36] G. Åkerlöf, J. Am. Chem. Soc., 1932, **54**, 4125.
- [37] D.W. Davidson, R.H. Cole, J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1484.
- [38] J. Świergiel, J. Jadżyn, Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, **19**, 10062.
- [39] O.V. Grineva, V.I. Zhuravlev, J. Chem. Eng. Data, 1996, **41**, 604.
- [40] S. Nallani, S. Boodida, S.J. Tangeda, J. Chem. Eng. Data, 2007, **52**, 405.
- [41] P.J. Victor, D.K. Hazra, J. Chem. Eng. Data, 2002, **47**, 79.

- [42] B. Jović, A. Nikolić, B. Kordić, *J. Mol. Liq.*, 2014, **191**, 10.
- [43] P.G. Sears, W.C. O'Brien, *J. Chem. Eng. Data*, 1968, **13**, 112.
- [44] Å.U. Burman, K.H. U. Ström, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, **53**, 2307.
- [45] E. Jungermann, N.O.V. Sonntag, *Glycerine: A Key Cosmetic Ingredient*, Marcel Dekker, New York 1991.
- [46] J. Ortega, *J. Chem. Eng. Data*, 1982, **27**, 312.
- [47] O.V. Grineva, V.I. Zhuravlev, *J. Chem. Eng. Data*, 1996, **41**, 604.
- [48] A. Estrada-Baltazar, A. De León-Rodríguez, K.R. Hall, M. Ramos-Estrada, G.A. Iglesias-Silva, *J. Chem. Eng. Data*, 2003, **48**, 1425.